

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C10M143/00

[12] 发明专利申请公开说明书

//C10N30: 02,30:

08,40: 25,C08F210/16

[21] 申请号 00805880.6

[43] 公开日 2002 年 4 月 24 日

[11] 公开号 CN 1346398A

[22] 申请日 2000.3.28 [21] 申请号 00805880.6

[30] 优先权

[32]1999.3.30 [33]JP [31]89389/99

[32]1999.3.30 [33]JP [31]89408/99

[86] 国际申请 PCT/JP00/01902 2000.3.28

[87] 国际公布 WO00/60032 日 2000.10.12

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.29

[71] 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京

共同申请人 路博润公司

[72] 发明人 岡田圭司 金重良輔

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于润滑油和润滑油组合物的粘度改性剂

[57] 摘要

一种滑油组合物,它包括润滑油基油(A)和乙烯/ $C_{3-20}\alpha$ -烯烃的共聚物(B)。共聚物的含量为 1-20 重量%并具有下列性能:(1) 乙烯含量(E)为 40-77 重量%;(2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(M_w)为 80,000-400,000;(3) M_w/M_n 不超过 2.4;(4) 用 DSC 测得的熔点(T_m)不高于 60℃;(5) 乙烯含量(E, 重量%)和用 DSC 测得的熔点($T_m, ^\circ C$)满足下列关系(I): $3.31 \times E - 186 \geq T_m$;(6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和,如有的话,长支链的所有碳原子中所占的比例(V,%)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II): $V \leq 10 - 0.1 \times E$ (II)。

ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 一种用于润滑油的粘度改性剂, 它包括乙烯/ α -烯烃的共聚物, 该共聚物是乙烯与具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 并具有下列性能:

- 5 (1) 乙烯含量(E)为 40-77 重量%;
 (2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(M_w)为 80,000-400,000;
 (3) M_w/M_n 不超过 2.4;
 (4) 用 DSC 测得的熔点(T_m)不高于 60°C;
 (5) 乙烯含量(E, 用重量%表示)和用 DSC 测得的熔点(T_m , °C)满足下列关系
 10 (I):

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

(6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和, 如有的话, 长支链的所有碳原子中所占的比例(V, %)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II):

$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II)。$$

- 15 2. 如权利要求 1 所述的用于润滑油的粘度改性剂, 其特征在于所述乙烯/ α -烯烃共聚物是乙烯/丙烯共聚物。

3. 一种润滑油组合物, 它包括:

- (A) 润滑油基油; 和
 (B) 乙烯/ α -烯烃共聚物, 它是乙烯和 3-20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物, 并
 20 具有下列性能:

- (1) 乙烯含量(E)为 40-77 重量%;
 (2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(M_w)为 80,000-400,000;
 (3) M_w/M_n 不超过 2.4;
 (4) 用 DSC 测得的熔点(T_m)不高于 60°C;
 25 (5) 乙烯含量(E, 用重量%表示)和用 DSC 测得的熔点(T_m , °C)满足下列关系
 (I):

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

(6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和, 如有的话, 长支链的所有碳原子中所占的比例(V, %)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II):

30
$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II)$$

其中, 乙烯/ α -烯烃共聚物(B)的含量为 1-20 重量%。

4. 一种润滑油组合物, 它包括润滑油基油(A)、乙烯/ α -烯烃共聚物(B)和倾

点下降剂(C)，其中：

乙烯/ α -烯烃共聚物(B)的含量为 0.1-5 重量%，

倾点下降剂(C)的含量为 0.05-5 重量%。

5 5. 如权利要求 3 或 4 所述的润滑油组合物，其特征在于所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)是乙烯/ α -烯烃共聚物(B-1)，它具有下列性能：

(1) 乙烯含量(E)为 65-77 重量%；

(2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(M_w)为 80,000-400,000；

(3) M_w/M_n 不超过 2.4；

(4) 用 DSC 测得的熔点(T_m)为 15-60℃；

10 (5) 乙烯含量(E, 用重量%表示)和用 DSC 测得的熔点(T_m , °C)满足下列关系(I)：

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

(6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和，如有的话，长支链的所有碳原子中所占的比例(V, %)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II)：

15
$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II)。$$

6. 如权利要求 3 或 4 所述的润滑油组合物，其特征在于所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)是乙烯/ α -烯烃共聚物(B-2)，它具有下列性能：

(1) 乙烯含量(E)为 40-55 重量%；

(2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(M_w)为 80,000-400,000；

20 (3) M_w/M_n 不超过 2.4；

(4) 用 DSC 测得的熔点(T_m)不高于-20℃；

(5) 乙烯含量(E, 用重量%表示)和用 DSC 测得的熔点(T_m , °C)满足下列关系(I)：

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

25 (6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和，如有的话，长支链的所有碳原子中所占的比例(V, %)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II)：

$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II)。$$

7. 如权利要求 3-6 中任何一项所述的润滑油组合物，其特征在于所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)是乙烯/丙烯共聚物。

30 8. 如权利要求 3-7 中任何一项所述的润滑油组合物，其特征在于所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)是这样一种共聚物，即在 10kg 负荷下在 190℃测得的熔体指数(I_{10})与在 2.16kg 负荷下在 190℃测得的熔体指数(I_2)之比(I_{10}/I_2)为 8-16。

01.09.29

9. 如权利要求 3-7 中任何一项所述的润滑油组合物, 其特征在于所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)是这样一种共聚物, 即在 10kg 负荷下在 190℃测得的熔体指数(I_{10})与在 2.16kg 负荷下在 190℃测得的熔体指数(I_2)之比(I_{10}/I_2)不低于 5 但小于 8。

说明书

用于润滑油和润滑油组合物的 粘度改性剂

5

技术领域

本发明涉及一种用于润滑油和润滑油组合物的粘度改性剂。更具体地说，本发明涉及一种用于润滑油的粘度改性剂，这种改性剂可使润滑油组合物具有优良的低温性能并可获得高温润滑性，还涉及含这种粘度改性剂的润滑油组合物。

10

背景技术

石油产品的粘度一般随温度的改变而急剧变化，但是要求例如汽车用润滑油具有小的粘度与温度的相关性。因此，具有粘度指数改进作用的乙烯/ α -烯烃共聚物已被广泛用于润滑油以降低温度相关性。

15

由于润滑油中的蜡组分在低温下结晶并固化，因此在低温下润滑油会丧失流动性。为了降低固化温度，在润滑油中加入倾点下降剂，该倾点下降剂防止由于润滑油的蜡组分结晶而形成的三维网络，从而降低润滑油的倾点。

对于含乙烯/ α -烯烃共聚物和倾点下降剂的润滑油的低温性能，在高剪切速率条件下的粘度取决于润滑油基油与乙烯/ α -烯烃共聚物的相容性，而倾点下降剂对低剪切速率条件下的粘度有很大的影响。已知当使用具有特定组成的乙烯/ α -烯烃共聚物时，该共聚物与倾点下降剂的相互作用会显著降低倾点下降剂的作用(参见美国专利 3,697,429 和 3,551,336)。

20

因此，要求加至特别需要优良低温性能的润滑油中的乙烯/ α -烯烃共聚物不仅具有优良的粘度指数改进作用，而且还不能影响倾点下降剂的作用。

25

为了防止倾点下降剂和乙烯/ α -烯烃共聚物的相互作用，提出使用在特定聚合装置在特定条件下获得的具有不均匀组成分布的乙烯/ α -烯烃共聚物作为粘度指数改进剂(参见日本未审定专利公报 No. 228600/1985)。但是，至今未得到与剪切速率无关的具有优良低温性能的润滑油。

在上述情况下，本发明人经过认真研究，发现使用特定的乙烯/ α -烯烃共聚物不会由于上述相互作用而降低倾点下降剂的作用，可调节在低温下与润滑油基油的相容性，从而可得到在各个剪切速率区均具有优良低温性能的润滑油。本发明就是在该发现的基础上完成的。

30

发明的目的

本发明的一个目的是提供一种润滑油组合物，它具有优良的低温性能、氧化稳定性、高温润滑性，并且能节约燃料。

5 发明的概述

本发明用于润滑油的粘度改性剂包括乙烯/ α -烯烃的共聚物，它是乙烯与具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物，并具有下列性能：

(1) 乙烯含量(E)为 40-77 重量%；

(2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(Mw)为 80,000-400,000；

10 (3) Mw/Mn 不超过 2.4；

(4) 用 DSC 测得的熔点(Tm)不高于 60°C；

(5) 乙烯含量(E, 用重量%表示)和用 DSC 测得的熔点(Tm, °C)满足下列关系(I)：

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

15 (6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和长支链(如有的话)的所有碳原子中所占的比例(V, %)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II)：

$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II)$$

所述乙烯/ α -烯烃共聚物较好是乙烯/丙烯共聚物。

本发明润滑油组合物是一种包括下列组分的组合物：

20 (A) 润滑油基油；和

(B) 乙烯/ α -烯烃共聚物，它是乙烯和 3-20 个碳原子的 α -烯烃的共聚物，并具有下列性能：

(1) 乙烯含量(E)为 40-77 重量%；

(2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(Mw)为 80,000-400,000；

25 (3) Mw/Mn 不超过 2.4；

(4) 用 DSC 测得的熔点(Tm)不高于 60°C；

(5) 乙烯含量(E, 用重量%表示)和用 DSC 测得的熔点(Tm, °C)满足下列关系(I)：

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

30 (6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和长支链(如有的话)的所有碳原子中所占的比例(V, %)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II)：

$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II)$$

其中，乙烯/ α -烯烃共聚物(B)的含量为 1-20 重量%。

另外，本发明润滑油组合物是一种包括润滑油基油(A)、乙烯/ α -烯烃共聚物(B)和倾点下降剂(C)的组合物，其中：

乙烯/ α -烯烃共聚物(B)的含量为 0.1-5 重量%，

5 倾点下降剂(C)的含量为 0.05-5 重量%。

所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)较好是乙烯/ α -烯烃共聚物(B-1)，它具有下列性能：

(1) 乙烯含量(E)为 65-77 重量%；

(2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(M_w)为 80,000-400,000；

10 (3) M_w/M_n 不超过 2.4；

(4) 用 DSC 测得的熔点(T_m)为 15-60℃；

(5) 乙烯含量(E, 用重量%表示)和用 DSC 测得的熔点(T_m , °C)满足下列关系(I)：

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

15 (6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和长支链(如有的话)的所有碳原子中所占的比例(V, %)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II)：

$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II)$$

另外，所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)较好是乙烯/ α -烯烃共聚物(B-2)，它具有下列性能：

20 (1) 乙烯含量(E)为 40-55 重量%；

(2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(M_w)为 80,000-400,000；

(3) M_w/M_n 不超过 2.4；

(4) 用 DSC 测得的熔点(T_m)不高于-20℃；

(5) 乙烯含量(E, 用重量%表示)和用 DSC 测得的熔点(T_m , °C)满足下列关系
25 (I)：

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

(6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和长支链(如有的话)的所有碳原子中所占的比例(V, %)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II)：

$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II)$$

30 在所述润滑油组合物中，所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)较好是乙烯/丙烯共聚物。

所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)较好是这样一种共聚物，即在 10kg 负荷下在 190

℃测得的熔体指数(I_{10})与在 2.16kg 负荷下在 190℃测得的熔体指数(I_2)之比为 8-16。

另外, 所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)较好是这样一种共聚物, 即在 10kg 负荷下在 190℃测得的熔体指数(I_{10})与在 2.16kg 负荷下在 190℃测得的熔体流动指数(I_2)之比不低于 5 但小于 8。

实施发明的最佳方式

下面将详细描述本发明用于润滑油和润滑油组合物的粘度改性剂。

10 用于润滑油的粘度改性剂

本发明用于润滑油的粘度改性剂包括乙烯和 α -烯烃的共聚物(下面有时简称为“乙烯/ α -烯烃共聚物”), 它具有下列性能:

所述乙烯/ α -烯烃共聚物的乙烯含量(E) (来自乙烯的重复单元的含量)通常为 40-77 重量%。乙烯含量(E)宜为 65-77 重量%, 较好为 68-74 重量%, 更好为 68-72 重量%, 或者宜为 40-55 重量%, 较好为 43-53 重量%, 最好为 45-51 重量%。

当乙烯含量在上述范围内时, 可得到具有令人满意的低温性能的润滑油组合物, 而且不会发生由于乙烯/ α -烯烃共聚物的乙烯序列部分结晶而造成的润滑油组合物在低温结冻现象。

可根据“大分子分析手册”(日本分析化学协会, 大分子分析研究会编, 20 Kinokuniya Shoten 出版)所述的方法用 ^{13}C -NMR 测定乙烯/ α -烯烃共聚物的乙烯含量(E)。

具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃的例子有丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、25 1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和 1-二十碳烯。

这些 α -烯烃中, 特别好的是丙烯。也就是说, 所述乙烯/ α -烯烃共聚物较好是乙烯/丙烯共聚物。

适用于本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物较好基本仅由来自乙烯的构成单元和来自 α -烯烃的构成单元组成。这种结构的乙烯/ α -烯烃共聚物具有特别优良的低温性能。

乙烯/ α -烯烃共聚物的分子量(用凝胶渗透色谱法(GPC)按聚苯乙烯的重均分

子量(Mw)计)为 80,000-400,000。当重均分子量(Mw)在上述范围内时,该乙烯/ α -烯烃共聚物具有优良的粘度指数改进性(增稠能力),因此少量乙烯/ α -烯烃共聚物就足以得到特定的润滑油粘度。此外,在低温下几乎不会结冻,并具有良好的剪切稳定性。

- 5 当乙烯/ α -烯烃共聚物的重均分子量(Mw)为 260,000-380,000,较好为 270,000-350,000 时,可进一步改进润滑油的粘度指数。当其重均分子量(Mw)为 100,000-240,000,较好为 120,000-240,000 时,可进一步改进润滑油粘度的剪切稳定性。

10 所述凝胶渗透色谱法(GPC)的测量是在 140℃和邻二氯苯作为溶剂的条件下进行的。

要求所述乙烯/ α -烯烃共聚物的 Mw/Mn(Mw 为重均分子量, Mn 为数均分子量,它表示共聚物的分子量分布)不高于 2.4,较好不超过 2.2。当分子量分布不超过 2.4 时,可得到良好的润滑油粘度的剪切稳定性。

15 用差示扫描量热法(DSC)测定的乙烯/ α -烯烃共聚物的熔点(Tm)不高于 60℃。

具体地说,要求乙烯含量(E)为 65-77 重量%的乙烯/ α -烯烃共聚物的熔点(Tm)为 15-60℃,较好为 25-50℃,更好为 25-45℃。要求乙烯含量(E)为 40-55 重量%的乙烯/ α -烯烃共聚物用差示扫描量热法(DSC)测得的熔点(Tm)不高于-20℃,较好不高于-25℃,最好不高于-30℃。

- 20 熔点是如下测得的,即用差示扫描量热法(DSC)测得吸热曲线,将该吸热曲线的最高峰位置的温度作为熔点。更具体地说,将试样置于一个铝盘上,以 10℃/min 的速率将其加热至 200℃,在 200℃保温 5 分钟,以 20℃/min 的速率冷却至-150℃,随后以 10℃/min 的速度加热,得到第二次吸热曲线,由该曲线测得熔点。

- 25 乙烯含量(E, 重量%)和由 DSC 测得的熔点(Tm, °C)较好满足下列关系(关系式)(I):

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

- 30 关系式(I)是组成分布的量值,当乙烯含量和熔点之间的关系在关系式(I)以外时,乙烯/ α -烯烃共聚物的组成分布变宽,从而使润滑油的耐低温性变差,另外,存在高乙烯含量部分会导致润滑油产生不透明(混浊)的问题。在本发明中,从组成分布的观点看,所述乙烯/ α -烯烃共聚物较好是在后面所述的含茂金属化合物和电离的离子化合物的催化剂的存在下,乙烯和 α -烯烃共聚而成的共聚

物。

作为组成分布参数的关系式(I)较好是

$$3.31 \times E - 192 \geq T_m \quad (I')$$

最好是

$$5 \quad 3.31 \times E - 193 \geq T_m \quad (I'')$$

当乙烯/ α -烯烃共聚物中存在主链和长支链时, $\alpha\beta$ 碳原子在主链和长支链的所有碳原子中所占的比例(V,%)和乙烯含量(E,重量%)较好满足下列关系(II):

$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II)$$

本文中 $\alpha\beta$ 碳是指乙烯/ α -烯烃共聚物的主链(或长支链)中的仲碳,与其最接近和第二最接近的叔碳分别是 α -位的碳(主链中相邻的碳)和 β -位的碳(主链中与 α -位的碳相邻的碳)。本文中术语“ $\alpha\beta$ 碳原子的比例(V,%)”是指 $\alpha\beta$ 碳原子在所有构成乙烯/ α -烯烃共聚物的碳原子中所占的比例。当 $\alpha\beta$ 碳原子所占的比例满足上述关系(II)时,可改进润滑油的低温流动性。另外,还可改进高温润滑性。

$\alpha\beta$ 碳原子所占的比例(v,%)可按照 J.C. Randall 的“大分子”(11, 33 (1978))中说明的方法通过测量共聚物的 ^{13}C -NMR 来确定。

特别当要求发动机油具有膜强度时,乙烯/ α -烯烃共聚物在 10kg 负荷下在 190℃测得的熔体指数与该共聚物在 2.16kg 负荷下在 190℃测得的熔体指数之比(I_{10}/I_2)宜为 8-16,较好为 8.0-16,更好为 8.0-16.0,最好为 8.0-13,优先为 8.0-13.0。

特别当要求发动机油具有剪切稳定性时,乙烯/ α -烯烃共聚物在 10kg 负荷下在 190℃测得的熔体指数与该共聚物在 2.16kg 负荷下在 190℃测得的熔体指数之比(I_{10}/I_2)宜不低于 5 但是低于 8,较好不低于 5.0 但是低于 8.0,更好不低于 5.5 但是低于 7.5,最好不低于 5.8 但是低于 7.0。

当与润滑油基油掺混时,所述乙烯/ α -烯烃共聚物呈现高的粘度指数改进效果,几乎不影响倾点下降剂的作用。

当使用乙烯/ α -烯烃共聚物作为粘度改性剂时,可得到满足 GF-3 低温性能标准(下一代北美润滑油标准)的润滑油。测定下述 CCS 和 MRV 可判断润滑油是否满足 GF-3 标准。

用作本发明润滑油粘度改性剂的乙烯/ α -烯烃共聚物可通过乙烯、具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃和如有必要其它单体在烯烃聚合催化剂的存在下共聚合而制得。

本发明所用的烯烃聚合催化剂的例子包括包含过渡金属(如锆、钪或钛)的化

合物和有机铝化合物(有机铝氧化合物)和/或电离的离子化合物的催化剂。其中, 本发明更好使用包含选自周期表第 4 族等的过渡金属的茂金属化合物和有机铝氧化合物和/或电离的离子化合物的茂金属催化剂。

下面, 描述茂金属催化剂。

用于形成茂金属催化剂的周期表第 4 族过渡金属的茂金属化合物可用下列通式(i)表示:



在式(i)中 M 是选自周期表第 4 族的过渡金属, 具体为锆、钛和钪, x 是过渡金属的价数。

L 是该过渡金属的配位体, 在配位体中至少有一个配位体 L 是具有环戊二烯基骨架的配位体。具有环戊二烯基骨架的配位体可具有一个取代基。

具有环戊二烯基骨架的配位体的例子包括环戊二烯基; 烷基取代或环烷基取代的环戊二烯基; 如甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、正丙基或异丙基环戊二烯基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基环戊二烯基、己基环戊二烯基、辛基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、甲基乙基环戊二烯基、甲基丙基环戊二烯基、甲基丁基环戊二烯基、甲基己基环戊二烯基、甲基苄基环戊二烯基、乙基丁基环戊二烯基、乙基己基环戊二烯基和甲基环己基环戊二烯基; 茚基; 4,5,6,7-四氢茚基; 和芴基。

这些基团可以被卤原子和三烷基甲硅烷基取代。

这些基团中特别好的是烷基取代的环戊二烯基。

当式(i)表示的化合物含有两个或多个具有环戊二烯基骨架的基团作为配位体 L 时, 它们中的两个可通过亚烷基(如亚乙基或亚丙基)、取代的亚烷基(如异亚丙基或二苯亚甲基)、亚甲硅基或取代的亚甲硅基(如二甲基亚甲硅基、二苯基亚甲硅基或甲基苯基亚甲硅基)键合。

除具有环戊二烯基骨架的配位体以外的配位体 L 例如是 1-12 个碳原子的烃基、烷氧基、芳氧基、含磺酸的基团($-\text{SO}_3\text{R}^a$, 其中 R^a 是烷基、卤代的烷基、芳基、卤代的芳基或者烷基取代的芳基), 卤原子或氢原子。

1-12 个碳原子的烃基的例子包括烷基、环烷基、芳基和芳烷基。更具体是可提及:

烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基和十二烷基;

环烷基，如环戊基和环己基；

芳基，如苯基和甲苯基；

芳烷基，如苄基和新苯基。

烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基和辛氧基。

芳氧基的一个例子是苯氧基。

含磺酸的基团($-\text{SO}_3\text{R}^a$)的例子包括甲磺酸基、对甲苯磺酸基、三氟甲磺酸基和对氯苯磺酸基。

卤原子是氟、氯、溴或碘。

含锆作为 M 并含有至少两个具有环戊二烯基骨架的配位体的茂金属化合物的例子包括：

二氯化二(甲基环戊二烯基)合锆、

二氯化二(乙基环戊二烯基)合锆、

二氯化二(正丙基环戊二烯基)合锆、

二氯化二(茚基)合锆，和

二氯化二(4,5,6,7-四氢茚基)合锆。

还可使用上述化合物中的锆金属被钛金属或铪金属取代的化合物。

由下式(ii)表示的化合物也可用作茂金属化合物。

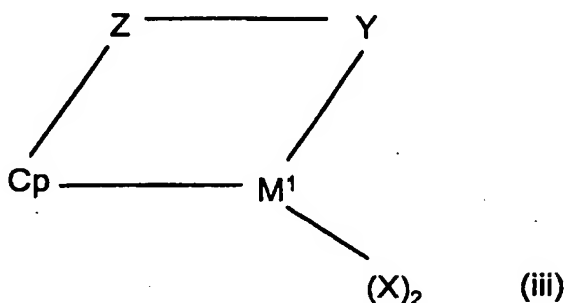


在式(ii)中， M^1 是周期表第 4 族的金属，或者是镧系金属。

L^1 是离域 π 键基团的衍生物，赋予金属 M^1 的活性部位以受限的几何形状。

各 X^2 各自是氢、卤素、含 20 个或更少碳原子的烃基、含 20 个或更少硅原子的硅烷基、含 20 个或更少锆原子的锆烷基。

在式(ii)表示的化合物中，较好的是下式(iii)表示的化合物。



在上式中， M^1 是钛、锆或铪， X 与上述相同。

Cp 是与 $M^1 \pi$ 键合并具有一个取代基 Z 的取代的环戊二烯基。

Z 是氧、硫、硼或周期表第 14 族元素(如硅、锗、锡)。

Y 是含氮、磷、氧或硫的配位体。

Z 和 Y 可一起形成稠环。

式(iii)表示的茂金属化合物的例子包括：

二氯化(二甲基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)合钛、
 二氯化((叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-亚乙基)合钛、
 二氯化(二苄基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)合钛、
 (二甲基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)二苄基合钛、
 (二甲基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)二甲基合钛、
 (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-亚乙基)二苄基合钛、
 (甲基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-亚乙基)二新戊基合钛、
 (苯基亚磷酸基(phosphido))(四甲基- η^5 -环戊二烯基)亚甲基)二苄基合钛、
 (二苄基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)二苄基合钛、
 (二甲基(苄基酰氨基)(η^5 -环戊二烯基)硅烷)二(三甲基甲硅烷基)合钛、
 (二甲基(苯基亚磷酸基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)二苄基合钛、
 ((四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-亚乙基)二苄基合钛、
 (2- η^5 -(四甲基环戊二烯基)-1-甲基-乙醇盐(2-))二苄基合钛、
 (2- η^5 -(四甲基环戊二烯基)-1-甲基-乙醇盐(2-))二甲基合钛、
 (2-((4a,4b,8a,9,9a- η)-9H-芴-9-基)环己醇盐(2-))二甲基合钛，和
 (2-((4a,4b,8a,9,9a- η)-9H-芴-9-基)环己醇盐(2-))二苄基合钛。

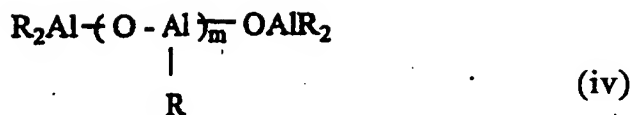
还可使用上述化合物中的钛金属被锆金属或铪金属取代的化合物。

上述茂金属化合物可单独使用或者两种或多种组合使用。

在本发明中，较好是将具有锆作为中心金属原子、至少含有两个具有环戊二烯基骨架的配位体的二茂锆化合物用作式(i)表示的茂金属化合物。对于式(ii)或(iii)表示的茂金属化合物，较好是使用具有钛作为中心金属原子的化合物。在上述茂金属化合物中，特别好的是式(iii)表示并具有钛作为中心金属原子的化合物。

用于形成茂金属催化剂的有机铝氧化合物可以是迄今已知的铝氧烷或者不溶于苯的有机铝氧化合物。

迄今已知的铝氧烷由下式表示：



式(iv)和(v)中, R 是烃基, 如甲基、乙基、丙基或丁基, 较好是甲基或乙基, 特别好是甲基; m 是 2 或更大的整数, 较好是 5-40 的整数。

铝氧烷可由烷氧基铝单元混合组成, 所述烷氧基铝单元包括式 $\text{OAl}(\text{R}^1)$ 表示的烷氧基铝单元和式 $\text{OAl}(\text{R}^2)$ 表示的烷氧基铝单元(R^1 和 R^2 各自是与上述 R 相同的烃基, R^1 和 R^2 是互不相同的基团)。

用于形成茂金属催化剂的电离的离子化合物的例子包括路易斯酸和离子化合物。

路易斯酸例如是 BR_3 表示的化合物 (R 是可具有一个取代基如氟、甲基、三氟甲基等的苯基, 或者是氟)。这些化合物的例子包括三氟化硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(4-氟甲基苯基)硼、三(五氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼和三(3,5-二甲基苯基)硼。

离子化合物例如是三烷基取代的铵盐, N,N-二烷基苯铵盐、二烷基铵盐或三芳基磷鎓盐。

三烷基取代的铵盐的例子包括:

四(苯基)硼三乙基铵、四(苯基)硼三丙基铵, 四(苯基)硼三(正丁基)铵、四(对甲苯基)硼三甲基铵、四(邻甲苯基)硼三甲基铵、四(五氟苯基)硼三丁基铵、四(邻, 对-二甲基苯基)硼三丙基铵、四(间, 间-二甲基苯基)硼三丁基铵、四(对三氟甲基苯基)硼三丁基铵和四(邻甲苯基)硼三(正丁基)铵。

N,N-二烷基苯铵盐的例子包括四(苯基)硼 N,N-二甲基苯铵、四(苯基)硼 N,N-二乙基苯铵和四(苯基)硼 N,N-2,4,6-五甲基苯铵。

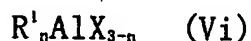
二烷基铵盐的例子包括四(五氟苯基)硼二(1-丙基)铵和四(苯基)硼二环己基铵。

还可用作离子化合物的是四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓, 四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵或四(五氟苯基)硼酸二茂铁鎓。尤其较好使用电离的离子化合

物，因为它能控制乙烯/ α -烯烃共聚物的组成分布。

有机铝化合物可以与有机铝氧化合物和/或电离的离子化合物一起使用，用于形成茂金属催化剂。

有机铝化合物是一种例如用下式(vi)表示的化合物：



其中 R^1 是含 1—15 个碳原子，较好含 1—4 个碳原子的烃基，X 是卤原子或氢原子， $n=1-3$ 。

具有 1-15 个碳原子的烃基是例如烷基、环烷基或者芳基。这种基团的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、戊基、己基、辛基、环戊基、环己基、苯基和甲苯基。

有机铝化合物的例子包括：

三烷基铝，如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三辛基铝和三(2-乙基己基)铝；

由式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ 表示的烯基铝，(其中 x、y 和 z 各自是正数，并且 $z \geq 2x$)，例如异戊二烯基铝；

三烯基铝，如三异丙烯基铝；

卤化二烷基铝，如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二异丙基铝、氯化二异丁基铝和溴化二甲基铝；

倍半卤化烷基铝，如倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化异丙基铝、倍半氯化丁基铝和倍半溴化乙基铝；

二卤化烷基铝，如二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二氯化异丙基铝和二溴化乙基铝；

氢化二烷基铝，如氢化二乙基铝和氢化二丁基铝；和

二氢化烷基铝，如二氢化乙基铝和二氢化丙基铝。

在本发明中，通常在液相在茂金属化合物的存在下使乙烯、具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃以及如有必要其它单体进行共聚。在共聚中，通常使用烃溶剂作为聚合溶剂，但是可使用 α -烯烃，例如丙烯，作为溶剂。

用于聚合的烃溶剂的例子包括脂族溶剂，例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油，及其卤代衍生物；脂环烃，例如环己烷、甲基环戊烷和甲基环己烷，及其卤代衍生物；和芳香烃如苯、甲苯和二甲苯，及其卤代衍生物，例

如氯苯。这些溶剂可单独使用或两种或多种组合使用。

尽管乙烯、具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃和如有必要其它单体可通过间歇法和连续法中的任一种进行共聚，但是共聚较好连续进行，特别好是用搅拌釜式反应器连续进行。当连续进行共聚时，茂金属催化剂以例如以下浓度加以使用。

聚合体系中茂金属化合物的浓度通常为 0.00005-0.1 毫摩尔/升(聚合体积)，较好是 0.0001-0.05 毫摩尔/升。有机铝氧化化合物的加入量是使得聚合体系中铝原子与茂金属化合物中过渡金属的摩尔比(Al/过渡金属)通常为 1-10000，较好是 10-5000。

电离的离子化合物的加入量是使得聚合体系中电离的离子化合物与茂金属化合物的摩尔比(电离的离子化合物/茂金属化合物)为 0.5-30，较好是 1-25。

当使用有机铝化合物时，该化合物的加入量通常约为 0-5 毫摩尔/升(聚合体积)，较好约为 0-2 毫摩尔/升。

在茂金属催化剂存在下共聚合乙烯、具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃和如有必要其它单体时，进行共聚反应的条件是温度通常为 -20°C 至 150°C ，较好是 $0-120^{\circ}\text{C}$ ，更好是 $0-100^{\circ}\text{C}$ ，压力为大于 0 kg/cm^2 但不超过 80 kg/cm^2 ，较好是大于 0 kg/cm^2 但不超过 50 kg/cm^2 。在连续聚合方法中，这些聚合条件宜保持恒定。

尽管反应时间(当连续进行共聚合时为平均停留时间)随催化剂浓度、聚合温度等而变化，它通常在 5 分钟至 5 小时的范围内，较好是 10 分钟至 3 小时。

乙烯、具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃和如有必要的其它单体可以这样的量加入聚合体系中，即可获得具有特定组成的乙烯/ α -烯烃的共聚物。在共聚反应中，还可使用分子量调节剂(如氢)。

当如上所述共聚合乙烯、具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃和如有必要的其它单体时，乙烯/ α -烯烃共聚物通常以含共聚物的聚合物溶液的形式得到。用常规方法处理该聚合物溶液，由此获得乙烯/ α -烯烃共聚物。

润滑油组合物

本发明的润滑油组合物是一种包含润滑油基油(A)和上述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)的润滑油组合物，或者是一种包含润滑油基油(A)、特定的乙烯/ α -烯烃共聚物(B)和倾点下降剂(C)的润滑油组合物。

下面描述用于形成本发明润滑油组合物的组分。

润滑油基油(A)

本发明所用的润滑油基油(A)的例子包括矿物油和合成油, 如聚 α -烯烃、多元醇酯、二酯(如邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二辛酯)和聚亚烷基二醇。较好是使用矿物油或矿物油和合成油的混合物。矿物油通常在进行炼制(如脱蜡)后使用。尽管矿物油按照炼制方法被分成数个种类, 常用的是蜡含量为 0.5-10%的矿物油。例如, 使用通过加氢裂化炼制的高度精制油, 它具有低倾点和高粘度指数, 并含有异构烷烃作为主要组分。一般使用在 40℃动力粘度为 10-200 cSt 的矿物油。

乙烯/ α -烯烃共聚物(B)

作为适用于本发明的乙烯/ α -烯烃的共聚物(B), 可使用上述乙烯/ α -烯烃的共聚物。

在本发明润滑油组合物中, 尤其较好使用具有下列性能的乙烯/ α -烯烃共聚物(B-1)作为乙烯/ α -烯烃共聚物(B):

- 5 (1) 乙烯含量(E)为 65-77 重量%;
- (2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(M_w)为 80,000-400,000;
- (3) M_w/M_n 不超过 2.4;
- (4) 用 DSC 测得的熔点(T_m)为 15-60℃;
- (5) 乙烯含量(E, 用重量%表示)和用 DSC 测得的熔点(T_m , °C)满足下列关系
- 10 (I):

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

(6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和长支链(如有的话)的所有碳原子中所占的比例(V, %)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II):

$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II)$$

- 15 另外, 还可使用具有下列性能的乙烯/ α -烯烃共聚物(B-2)作为乙烯/ α -烯烃共聚物(B):

- (1) 乙烯含量(E)为 40-55 重量%;
- (2) 用 GPC 测得的按聚苯乙烯计的重均分子量(M_w)为 80,000-400,000;
- (3) M_w/M_n 不超过 2.4;
- 20 (4) 用 DSC 测得的熔点(T_m)不高于-20℃;
- (5) 乙烯含量(E, 用重量%表示)和用 DSC 测得的熔点(T_m , °C)满足下列关系
- (I):

$$3.31 \times E - 186 \geq T_m \quad (I)$$

(6) $\alpha\beta$ 碳原子在主链和长支链(如有的话)的所有碳原子中所占的比例(V, %)以及乙烯含量(E, 重量%)满足下列关系(II):

$$V \leq 10 - 0.1 \times E \quad (II).$$

- 5 所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)较好是这样一种共聚物,即在10kg负荷下在190℃测得的熔体指数(I_{10})与在2.16kg负荷下在190℃测得的熔体流动指数(I_2)之比(I_{10}/I_2)为8-16。

- 10 另外,所述乙烯/ α -烯烃共聚物(B)较好是这样一种共聚物,即在10kg负荷下在190℃测得的熔体指数(I_{10})与在2.16kg负荷下在190℃测得的熔体指数(I_2)之比(I_{10}/I_2)不低于5但小于8。

倾点下降剂(C)

用于本发明的倾点下降剂的例子包括烷基化萘、甲基丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、富马酸烷基酯和乙酸乙烯酯的共聚物、 α -烯烃聚合物、以及 α -烯烃和苯乙烯的共聚物。其中,较好是使用甲基丙烯酸烷基酯的(共)聚合物和丙烯酸烷基酯的(共)聚合物。

润滑油组合物

本发明润滑油组合物的第一个实例包含润滑油基油(A)和乙烯/ α -烯烃共聚物(B)。在这种润滑油组合物中,乙烯/ α -烯烃共聚物(B)的含量为1-20重量%,较好是5-10重量%(剩下的是润滑油基油(A)和下述添加剂)。

这种润滑油组合物显示与温度的相关性小,并具有优良的低温性能。该润滑油组合物可就这样用作润滑油,或者可以在用作润滑油之前与润滑油基油、倾点下降剂等进一步混合。

本发明润滑油组合物的第二个实例包含润滑油基油(A)、乙烯/ α -烯烃共聚物(B)和倾点下降剂(C)。在这种润滑油组合物中,乙烯/ α -烯烃共聚物(B)的含量为0.1-5重量%,较好是0.2-1.5重量%,更好是0.25-1.5重量%,最好是0.30-1.5重量%。倾点下降剂(C)的含量是0.05-5重量%,较好是0.1-3重量%,更好是0.1-2重量%,最好是0.2-1.5重量%, (剩下的是润滑油基油(A)和下述添加剂)。当本发明润滑油组合物中乙烯/ α -烯烃共聚物(B)的含量不低于0.1重量%时,可得到粘度改进作用:当此含量不太于5重量%时,倾点下降剂(C)的作用未受影响,因此

上述范围是较好的。当乙烯/ α -烯烃共聚物(B)的含量在上述范围内时,可得到具有改进的粘度和优良的低温流动性的润滑油组合物。

这种润滑油组合物呈现低的温度相关性,倾点的升高小(所述升高是由乙烯/ α -烯烃共聚物和倾点下降剂互相作用而造成的),并在每个剪切速率区都具有优良的低温性能。此外,该润滑油组合物具有优良的高温性能并呈现良好的润滑性,因此有利于节省燃料。

除了润滑油基油(A)、乙烯/ α -烯烃共聚物(B)和倾点下降剂(C)以外,还可以向本发明润滑油组合物中加入具有改进粘度指数效果的添加剂,如甲基丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、氢化 SBR 或 SEBS,以及其它添加剂,如洗涤剂、防锈剂、分散剂、极压添加剂、防泡剂、抗氧化剂和金属减活剂。

可使用如下方法制得本发明润滑油组合物:用已知的方法将乙烯/ α -烯烃共聚物(B)和,如有必要,添加剂与润滑油基油(A)混合在一起或者溶解在该基油中;或者用已知的方法将乙烯/ α -烯烃共聚物(B)、倾点下降剂(C)和,如有必要,添加剂与润滑油基油(A)混合在一起或者溶解在该基油中。

应理解除了下列实施例或另有说明的以外,在本说明书中,用于表示材料用量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数字前均应带有“约”,只要其技术含义是确定的即可。

发明的效果

本发明的润滑油组合物具有优良的低温性能和高温润滑性。

实施例

参考以下实施例进一步说明本发明,但本发明不应被认为局限于这些实施例。

在实施例中,用下述方法测量多种性能。

乙烯含量(E)

乙烯含量在邻二氯苯和苯-d₆(邻二氯苯/苯-d₆的体积比为 3/1-4/1)的混合溶剂中测量,所用仪器是 Japan Electron Optics Laboratory LA500 型号的核磁共振仪,测量条件是温度为 120℃、脉冲宽度为 45°脉冲,脉冲重复时间为 5.5 秒。

100℃的粘度(K.V.)

按照 ASTM D 445 测量粘度。在实施例中进行调节以获得约 10 mm²/sec 的 K.V.

冷起动模拟计(CCS)

按照 ASTM D 2602 测量 CCS。CCS 被用来评定低温时曲轴处的滑动性能(起动性能)。CCS 值越小, 表明润滑油的低温性能越好。

微旋转粘度计(MRV)

按照 ASTM D 3829 和 D 4684 测量 MRV。MRV 用来评定低温时油泵的泵送性能。MRV 值越小, 表明润滑油的低温性能越好。

剪切稳定性指数(SSI)

按照 ASTM D 3945 测量 SSI。SSI 是在滑动运动中当共聚物组分受到剪切力时, 由润滑油中共聚物组分的分子链断裂产生的动力粘度损失的量度。SSI 值越大, 表示动力粘度的损失越大。

高温高剪切粘度(HTHS)

HTHS 是根据 ASTM D 4624 在 150℃/10⁶S⁻¹ 条件下测得的。HTHS 用于评价在高温高剪切速率下润滑油的性能。HTHS 值越大表示润滑油高温性能越好。

低温储存稳定性

将润滑油于-18℃冷藏 2 周后, 如下观察和评定其流动性(外观)。

AA: 润滑油流动。

BB: 润滑油不流动(呈凝胶状态)。

聚合例 1烯烃共聚物的合成

在 23℃ 将 900ml 庚烷放在装有搅拌桨叶经氮气彻底吹扫的 2 升高压釜(SUS 制)中。在旋转搅拌桨叶并用冰冷却的同时向该高压釜中通入 5NI 丙烯和 90ml 氢气。将高压釜加热至 70℃ 并用乙烯增压至总压力达到 6kg。当高压釜的内部压力

达到 6kg 后, 用氮气将 1.0ml 三异丁基铝(TIBA)(1.0mM/ml)的己烷溶液压入该高压釜。随后, 用氮气将预先制得的 3ml 含 0.016mM(按 B 计)四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓和 0.0004mM 二氯化(二甲基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)合钛的甲苯溶液加入高压釜以引发聚合。接着, 在 5 分钟内控制高压釜的温度使其内部温度达到 70℃, 直接通入乙烯使压力达到 6kg。引发聚合 5 分钟后, 用泵向高压釜中加入 5ml 甲醇以终止聚合并释放高压釜的压力至大气压, 接着, 边搅拌边将 3 升甲醇倒入反应溶液中。在 130℃和 600 托将形成的聚合物和溶剂干燥 13 小时, 得到 32g 乙烯/丙烯共聚物。形成的聚合物的性能列于表 1。

聚合例 2

用与实施例 1 相同的方法制得 35g 聚合物, 但是通入的丙烯改为 4.5Nl。形成的聚合物的性能列于表 1。

聚合例 3

用与实施例 1 相同的方法制得 38g 聚合物, 但是通入的氢气改为 150ml 并且聚合时间改成 4 分钟。形成的聚合物的性能列于表 1。

聚合例 4

在 23℃将 900ml 庚烷放在装有搅拌桨叶经氮气彻底吹扫的 2 升高压釜(SUS 制)中。在旋转搅拌桨叶并用冰冷却的同时向该高压釜中通入 38Nl 丙烯。将高压釜加热至 80℃并用乙烯增压至总压力达到 8kg。当高压釜的内部压力达到 8kg 后, 用氮气将 1.0ml 三异丁基铝(TIBA)(1.0mM/ml)的己烷溶液压入该高压釜。随后, 用氮气将预先制得的 3ml 含 0.1mM(按 A1 计)甲基铝氧烷和 0.001mM 二氯化二(1,3-二甲基-环戊二烯基)合锆的甲苯溶液加入高压釜以引发聚合。接着, 在 60 分钟内控制高压釜的温度使其内部温度达到 80℃, 直接通入乙烯使压力达到 8kg。引发聚合 60 分钟后, 用泵向高压釜中加入 5ml 甲醇以终止聚合并释放高压釜的压力至大气压, 接着, 边搅拌边将 3 升甲醇倒入反应溶液中。在 130℃和 600 托形成的聚合物和溶剂干燥 13 小时, 得到 34g 乙烯/丙烯共聚物。形成的聚合物的性能列于表 1。

表 1 乙烯/丙烯共聚物的性能

聚合物性能	聚合例 1	聚合例 2	聚合例 3	聚合例 4
乙烯含量(重量%)	69.7	73.0	71.3	71.5
以聚苯乙烯计的 $M_w(\times 10000)$	29.1	31.8	20.5	32.1
M_w/M_n	2.0	1.9	2.1	2.0
DSC- $T_m(^{\circ}C)$	36.8	46.9	41.6	45.8
$3.31 \times E-186$	44.7	55.4	50.0	50.5
$V(\%)$	1.5	1.4	1.5	1.8
$10-0.1 \times E$	3.0	2.7	3.0	2.9
I_{10}/I_2	9.4	9.8	8.2	6.3

聚合例 5

将 1 升脱水且纯化的己烷放在装有搅拌桨叶的 2 升连续聚合反应器中, 该反应器已用氮气彻底吹扫过。向该反应器中以 500 毫升/小时的加料速率连续加入浓度被调节至 8.0 毫摩尔/升的倍半氯化乙基铝($Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$)的己烷溶液, 加料持续 1 小时。然后, 向该反应器中进一步连续加入浓度被调节至 0.8 毫摩尔/升的 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ (作为催化剂)的己烷溶液(加料速率为 500 毫升/小时)和己烷(加料速率为 500 毫升/小时)。另一方面, 从聚合反应器顶部连续排出聚合溶液, 以使得反应器中聚合溶液的量总是 1 升。用鼓泡管再向该反应器中通入乙烯(加料速率为 230 升/小时), 丙烯(加料速率为 70 升/小时)和氢(加料速率为 4 升/小时)。通过装在聚合反应器外部的夹套循环冷却介质而于 $35^{\circ}C$ 进行共聚反应。

通过上述条件下的反应, 得到含有乙烯/丙烯共聚物的聚合物溶液。用盐酸使聚合物溶液脱灰, 然后加入到大量甲醇中以沉淀乙烯/丙烯共聚物, 在真空下于 $130^{\circ}C$ 将其干燥 24 小时。形成的共聚物的性能示于表 2。

表 2 共聚物的聚合条件和性能

	聚合例 5
<u>聚合条件</u>	
乙烯(l/hr)	230
丙烯(l/hr)	70
氢气(l/hr)	4
<u>聚合物性能</u>	
乙烯含量(重量%)	70.5
以聚苯乙烯计的 Mw($\times 10000$)	30.2
Mw/Mn	2.0
DSC-Tm($^{\circ}\text{C}$)	26.7
$3.31 \times E-186$	47.4
V(%)	7.3
$10-0.1 \times E$	2.9
T_{10}/I_2	6.1

实施例 1

使用下列组分制得润滑油：89.04 重量%混合比为 80:20 的矿物油 100 Neutral：矿物油 150 Neutral (得自 ESSO Co.)的混合油作为润滑油基油、0.46 重量%得自聚合例 1 的聚合物作为粘度指数改进剂(粘度改性剂)、0.50 重量%Aclube 133 (得自 Sanyo Kasei Co.)作为倾点下降剂和 10 重量%洗涤分散剂(得自 Lubrizole Co.)。对该润滑油的润滑油性能和低温流动性进行评定。结果示于表 3。

实施例 2-4、比较例 1

用与实施例 1 相同的方式制得润滑油,但是使用混合比为 80:20 的矿物油 100 Neutral：矿物油 150 Neutral (得自 ESSO Co.)的混合油作为润滑油基油、使用用量如表 3 所示的聚合例 2-5 制得的任何一种聚合物作为粘度指数改进剂。对该润滑油的润滑油性能和低温流动性进行评定。结果示于表 3。

表 3 润滑油的组成和性能

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1
加入的乙烯/丙烯共聚物类型	聚合例 1	聚合例 2	聚合例 3	聚合例 4	聚合例 5
<u>组成(重量%)</u>					
润滑油基油	89.04	89.04	88.78	89.04	89.04
洗涤分散剂	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
倾点下降剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
共聚物	0.46	0.46	0.72	0.46	0.46
<u>润滑油性能</u>					
100℃的 k.V.(mm ² /s)	10.08	10.16	10.15	10.10	10.05
SSI	49.0	48.0	32.0	47.0	46.0
CCS	2880	2780	2960	2820	2820
MRV	28500	23200	46000	24200	44500
低温储存稳定性	AA	AA	AA	AA	AA
HTHS	3.25	3.24	3.28	3.20	3.06

聚合例 6合成烯烃共聚物

在 23℃ 将 900ml 庚烷放在装有搅拌桨叶经氮气彻底吹扫的 2 升高压釜(SUS 制)中。在旋转搅拌桨叶并用冰冷却的同时向该高压釜中通入 13Nl 丙烯和 100ml 氢气。将高压釜加热至 70℃ 并用乙烯增压至总压力达到 6kg。当高压釜的内部压力达到 6kg 后, 用氮气将 1.0ml 三异丁基铝(TIBA)(1.0mM/ml)的己烷溶液压入该高压釜。随后, 用氮气将预先制得的 3ml 含 0.02mM(按 B 计)四(五氟苯基)硼酸三苯基碳铈和 0.0005mM 二氯化(二甲基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)合钛的甲苯溶液加入高压釜以引发聚合。接着, 在 5 分钟内控制高压釜的温度使其内部温度达到 70℃, 直接通入乙烯使压力达到 6kg。引发聚合 5 分钟后, 用泵向高压釜中加入 5ml 甲醇以终止聚合并释放高压釜的压力至大气压, 接着, 边搅拌边将 3 升甲醇倒入反应溶液中。在 130℃ 和 600 托将形成的聚合物和溶剂干燥 13 小时, 得到 31g 乙烯/丙烯共聚物。形成的聚合物的性能列于表 4。

聚合例 7

在 23℃ 将 900ml 庚烷放在装有搅拌桨叶经氮气彻底吹扫的 2 升高压釜(SUS

制)中。在旋转搅拌桨叶并用冰冷却的同时向该高压釜中通入 50Nl 丙烯。将高压釜加热至 60°C 并用乙烯增压至总压力达到 8kg。当高压釜的内部压力达到 8kg 后, 用氮气将 1.0ml 三异丁基铝(TIBA)(1.0mM/ml)的己烷溶液压入该高压釜。随后, 用氮气将预先制得的 3ml 含 0.2mM(按 Al 计)甲基铝氧烷和 0.002mM 二氯化二(1,3-二甲基-环戊二烯基)合锆的甲苯溶液加入高压釜以引发聚合。接着, 在 60 分钟内控制高压釜的温度使其内部温度达到 60°C , 直接通入乙烯使压力达到 8kg。引发聚合 60 分钟后, 用泵向高压釜中加入 5ml 甲醇以终止聚合并释放高压釜的压力至大气压, 接着, 边搅拌边将 3 升甲醇倒入反应溶液中。在 130°C 和 600 托将形成的聚合物和溶剂干燥 13 小时, 得到 34g 乙烯/丙烯共聚物。形成的聚合物的性能列于表 4。

聚合例 8

将 1 升脱水且纯化的己烷放在装有搅拌桨叶的 2 升连续聚合反应器中, 该反应器已用氮气彻底吹扫过。向该反应器中以 500 毫升/小时的加料速率连续加入浓度被调节至 8.0 毫摩尔/升的倍半氯化乙基铝($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$)的己烷溶液, 加料持续 1 小时。然后, 向该反应器中进一步连续加入浓度被调节至 0.8 毫摩尔/升的 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (作为催化剂)的己烷溶液(加料速率为 500 毫升/小时)和己烷(加料速率为 500 毫升/小时)。另一方面, 从聚合反应器顶部连续排出聚合溶液, 以使得反应器中聚合溶液的量总是 1 升。用鼓泡管再向该反应器中通入乙烯(加料速率为 180 升/小时)和丙烯(加料速率为 120 升/小时)。通过装在聚合反应器外部的夹套循环冷却介质而于 35°C 进行共聚反应。

通过上述条件下的反应, 得到含有乙烯/丙烯共聚物的聚合物溶液。用盐酸使聚合物溶液脱灰, 然后加入到大量甲醇中以沉淀乙烯/丙烯共聚物, 在真空下于 130°C 将其干燥 24 小时。形成的共聚物的性能示于表 4。

表 4 乙烯/丙烯共聚物的性能

	聚合例 6	聚合例 7	聚合例 8
聚合物性能			
乙烯含量(重量%)	47.2	46.8	49.6
以聚苯乙烯计的 Mw($\times 10000$)	19.6	20.1	19.2
Mw/Mn	2.1	2.0	1.8
DSC-Tm($^{\circ}\text{C}$)	-38.5	-36.2	-40.8
3.31 \times E-186	-29.8	-31.1	-21.8
V(%)	2.3	3.2	15.9
10-0.1 \times E	5.3	5.2	5.0
T ₁₀ /I ₂	7.2	6.0	6.2

实施例 5

使用下列组分制得润滑油：88.78 重量%混合比为 80:20 的矿物油 100 Neutral：矿物油 150 Neutral (得自 ESSO Co.)的混合油作为润滑油基油、0.72 重量%得自聚合例 6 的聚合物作为粘度指数改进剂、0.50 重量%Aclube 133 (得自 Sanyo Kasei Co.)作为倾点下降剂和 10 重量%洗涤分散剂(得自 Lubrizole Co.)。对该润滑油的润滑油性能和低温流动性进行评定。结果示于表 5。

实施例 6、比较例 2

用与实施例 5 相同的方式制得润滑油,但是使用混合比为 80:20 的矿物油 100 Neutral：矿物油 150 Neutral (得自 ESSO Co.)的混合油作为润滑油基油、使用用量如表 5 所示的聚合例 7 或 8 制得的聚合物作为粘度指数改进剂。对该润滑油的润滑油性能和低温流动性进行评定。结果示于表 5。

表 5 润滑油的组成和性能

	实施例 5	实施例 6	比较例 2
加入的乙烯/丙烯共聚物类型	聚合例 6	聚合例 7	聚合例 8
<u>组成(重量%)</u>			
润滑油基油	88.78	88.77	88.78
洗涤分散剂	10.0	10.0	10.0
倾点下降剂	0.5	0.5	0.5
共聚物	0.72	0.73	0.72
<u>润滑油性能</u>			
100°C 的 k.V.(mm ² /s)	10.20	10.24	10.22
SSI	34.0	34.0	33.0
CCS	3240	3200	3300
MRV	41000	40000	48000
低温流动性	AA	AA	AA
HTHS	3.28	3.24	3.08

聚合例 9合成烯烃共聚物

在 23°C 将 900ml 庚烷放在装有搅拌桨叶经氮气彻底吹扫的 2 升高压釜(SUS 制)中。在旋转搅拌桨叶并用冰冷却的同时向该高压釜中通入 5Nl 丙烯和 90ml 氢气。将高压釜加热至 70°C 并用乙烯增压至总压力达到 6kg。当高压釜的内部压力达到 6kg 后,用氮气将 1.0ml 三异丁基铝(TIBA)(1.0mM/ml)的己烷溶液压入该高压釜。随后,用氮气将预先制得的 3ml 含 0.01mM(按 Al 计)甲基铝氧烷和 0.0004mM 二氯化(二甲基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)合钛的甲苯溶液加入高压釜以引发聚合。接着,在 5 分钟内控制高压釜的温度使其内部温度达到 70°C,直接通入乙烯使压力达到 6kg。引发聚合 5 分钟后,用泵向高压釜中加入 5ml 甲醇以终止聚合并释放高压釜的压力至大气压,接着,边搅拌边将 3 升甲醇倒入反应溶液中。在 130°C 和 600 毛将形成的聚合物和溶剂干燥 13 小时,得到 35g 乙烯/丙烯共聚物。形成的聚合物的性能列于表 6。

聚合例 10

在 23°C 将 900ml 庚烷放在装有搅拌桨叶经氮气彻底吹扫的 2 升高压釜(SUS 制)中。在旋转搅拌桨叶并用冰冷却的同时向该高压釜中通入 6Nl 丙烯和 120ml 氢气。将高压釜加热至 40°C 并用乙烯增压至总压力达到 6kg。当高压釜的内部压

力达到 6kg 后, 用氮气将 1.0ml 三异丁基铝(TIBA)(1.0mM/ml)的己烷溶液压入该高压釜。随后, 用氮气将预先制得的 3ml 含 0.016mM(按 B 计)四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓和 0.0004mM 二氯化(二甲基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)合钛的甲苯溶液加入高压釜以引发聚合。接着, 在 5 分钟内控制高压釜的温度使其内部温度达到 40℃, 直接通入乙烯使压力达到 6kg。引发聚合 5 分钟后, 用泵向高压釜中加入 5ml 甲醇以终止聚合并释放高压釜的压力至大气压, 接着, 边搅拌边将 3 升甲醇倒入反应溶液中。在 130℃和 600 托将形成的聚合物和溶剂干燥 13 小时, 得到 18g 乙烯/丙烯共聚物。形成的聚合物的性能列于表 6。

表 6 乙烯/丙烯共聚物的性能

	聚合例 9	聚合例 10
<u>聚合物性能</u>		
乙烯含量(重量%)	70.5	70.8
以聚苯乙烯计的 Mw($\times 10000$)	29.5	31.9
Mw/Mn	2.0	1.8
DSC-Tm(℃)	44.5	39.0
$3.31 \times E-186$	47.4	58.3
V(%)	1.5	1.4
$10-0.1 \times E$	3.0	2.7
T_{10}/I_2	9.4	6.8

实施例 7、实施例 8

使用下列组分制得润滑油: 将混合比为 80:20 的矿物油 100 Neutral : 矿物油 150 Neutral (得自 ESSO Co.)的混合油作为润滑油基油、0.46 重量%得自聚合例 9 或 10 的聚合物作为粘度指数改进剂、0.50 重量%Aclube 133 (得自 Sanyo Kasei Co.)作为倾点下降剂和 10 重量%洗涤分散剂(得自 Lubrizole Co.)。对该润滑油的润滑油性能和低温流动性进行评定。结果示于表 7。

表 7 润滑油的组成和性能

	实施例 7	实施例 8
加入的乙烯/丙烯共聚物类型	聚合例 9	聚合例 10
<u>组成(重量%)</u>		
润滑油基油	89.04	89.04
洗涤分散剂	10.0	10.0
倾点下降剂	0.5	0.5
共聚物	0.46	0.46
<u>润滑油性能</u>		
100℃的 k.V.(mm ² /s)	10.10	10.16
SSI	49.0	46.0
CCS	2910	2720
MRV	31500	22500
低温流动性	AA	AA
HTHS	3.25	3.20